

宮城教育大学機関リポジトリ

本学の実験廃棄物処理施設の稼動状況と廃液処理について

著者名(日)	玉木 洋一, 三品 佳子
雑誌名	宮城教育大学紀要
巻	46
ページ	77-89
発行年	2011
URL	http://id.nii.ac.jp/1138/00000190/



本学の実験廃棄物処理施設の稼働状況と廃液処理について

*玉 木 洋 一・*三 品 佳 子

Working Situation of Laboratory Waste Treating Establishment and Treating of Liquid Waste of Miyagi University of Education

TAMAKI Yoichi and MISHINA Yoshiko

要 旨

前回1995年の報告以降、現在までの本学の実験廃棄物処理施設について、法改正等、社会環境の変化に伴う運営体制の変遷、実験排水処理、実験廃液処理の状況等、稼働状況について報告し、現状の課題・問題点を明らかにすることを目的とした。施設の稼働はおおむね順調に行われてきているが、常時監視している教育・研究に伴い排出される実験排水は、pH 異常等の事態が起こっていることが示され、この間、法的規制がより厳しくなっている現状もあり、排出者へのより一層の注意喚起が必要である。有害廃棄物処理に関しては、稼働実績を示し、その課題について検討した。有害廃棄物を排出する排出者自身が処理まで責任を持つ本学独自の体制について維持・継続の必要性が示された。

Key words : Laboratory waste (実験廃棄物)
Toxic liquid waste (有害廃液)
Heavy metal (重金属)
Elemental analysis (元素分析)
Responsibility of discharge (排出責任)

1. はじめに

本学では、教育・研究の過程で排出される有害廃棄物を処理する施設として昭和53年に実験廃棄物処理施設が設置され、以来、32年を経過している。この施設では、本学の施設のうち、自然科学棟（1号館）、環境教育実践研究センター棟、学生実験棟、美術棟、陶芸棟、ラジオアイソトープ実験室から排出される全ての排水（実験系排水とする）の pH 常時監視と必要に応じた処理を行っている。また、排出者によって貯留された濃厚有害廃液（重金属廃液・水銀廃液・シアン廃液等、実験廃液とする）の処理と有機廃溶媒の焼却を行っている。この施設内の分析室では、これら、

有害廃液の処理に伴う元素分析等の測定や大学から排出される排水中の重金属等の定期的な監視のための測定と報告を行ってきている。

平成6年度には、濃厚廃液処理装置、廃溶媒焼却装置が更新された。この更新時にはそれまでの経験から、処理施設全体の検討を行い、以下のような改良・改善を行った。

濃厚実験廃液処理装置では、水銀による装置の汚染を避けるため、反応槽を重金属廃液用と水銀用の2系統に分ける。処理後の沈殿物のろ過時間を大幅に短縮するため、自然ろ過からフィルタープレスによる強制ろ過に変更する。処理時の安全対策として、含有揮発性有機化合物の吸着除去を行う。等である。廃溶媒焼

* 理科教育講座

却装置では、有機溶媒の焼却と同時に固体の焼却も可能にする構造とする。炉内圧、注入量を自動化する等である。分析体制では、原子吸光分析装置、ICP 発光分析装置、イオンクロマトグラフ分析装置の整備が行われた。その詳細については既報を参照されたい。¹⁾

本報告では、前回報告の平成7年度以降の施設利用と稼働状況、施設・設備、機器の状況、有害廃棄物処理の組織・体制の現状等について述べ、本学の有害廃棄物処理の置かれている状況・課題や問題点を明らかにすることを目的とする。

2. 施設運営体制と運営状況

2.1 施設運営体制

本学の実験廃棄物処理施設は、施設設置当初から有害廃棄物処理対策委員会の下に運営されており、有害廃棄物の処理については有害廃棄物処理要項によって実施してきた。この要項は昭和49年に制定されたものであり、その後の環境汚染物質に関する社会情勢の変化や知見が進んだことによる法改正、処理方法の改善等により実際の処理とはかけ離れた内容となった。このため、この要項を廃止し新要項を平成15年10月に制定した。その内容の骨子は、有害廃棄物の取扱いと処理の原則の明記（分別の義務、保管・運搬における処置、排出者の責任）、有害廃棄物の区分、種別の新たな設定（実験系廃液、実験系有機廃液、固体廃棄物、写真系廃液、廃棄試薬で区分し、この区分の下に17種類の種別を設定）である。特に、種別ごとの分別を明確化し、排出者に貯留・処理をわかりやすくした。なお、位置付けと実際の活動が希薄になっていた有害廃棄物処理責任者を廃止し、排出者（教員）の責任をより明確にした。

平成16年の独立行政法人化に伴い、この委員会は専門委員会である安全衛生委員会（労働安全衛生法による安全衛生委員会との名称重複のため現在は安全委員会となっている）の部会である環境安全部会として改組された。これに伴い、これまでの有害廃棄物処理対策委員会規程は廃止され、この規程の趣旨を盛り込み新たに有害廃棄物処理規程を制定し、今日に至っている。

2.2 運営状況

平成10年以降、ダイオキシン類の排出による環境汚染が社会問題化し、平成12年1月「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行され、自治体の条例などにより公共の焼却炉から家庭の簡易焼却炉、農家の稲わらや籾殻・枯草焼きまで規制されるようになり、本学の有機廃液焼却装置も規制対象となった。具体的には平成12年度から焼却炉は使用停止とし、有機廃溶媒や固形物は外部委託とする体制になった。以後はPL法により、委託廃棄物は排出者である本学の責任となり、委託業者の選定にも注意が必要であった。平成14年2月には焼却炉の廃棄に先立って必要な焼却炉及びその周辺のダイオキシン検査を終え、同年12月に撤去を完了した。

処理施設の分析室では、排出者が処理する実験廃液について処理方法の決定に必要な事前の重金属等の濃度測定を行い、廃液処理後はろ過水の濃度測定によって廃液処理施設から処理水を排出可能かどうかの判断を行う。

また、実験排水は処理施設に設置された検水槽に全て集まり、その後最終汚水槽に流れるが、定期的に、温度とpHを測定し、また重金属濃度、ヒ素濃度、シアン濃度など14項目の測定を行っている。これに加え実験排水を排出する建物6棟の排水枡についても同様の測定を行い、有害物質の監視に当たってきている。これは排出基準を超える結果が出たとき、その場所を特定するための重要なデータとなる。このような監視体制の下、実験排水の異常が度々起こっており、平成10年には水銀と鉛が検出され、排出場所が特定された。これを契機に実験方法の改善につながった。また平成11年には処理施設沈砂槽の汚泥の溶出検査で水銀、鉛、ベンゼンが検出され実験系の教員に注意を喚起した。平成17年にはノルマルヘキサン抽出物（主に油分など）が基準をわずかに超え、排水経路の清掃と改善が行われた。実験排水の詳細については次章で触れる。

このように排水中の有害物質の測定は管理体制の要であり、高い感度と精度が求められ、また分析操作は専門的な知識と技術を要する。この要求に応えるため平成22年度に高周波誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MASS）が全学共同利用設備として導入されており、今後活用が期待される。

なお、処理施設は常時、実験排水の監視と中和沈降処理、移送を行っており、施設内は常に湿度が高い。また、施設内は強酸、強アルカリ、揮発性の処理剤などが置かれているため、装置の腐食等の進行が早く進む。このため、3年に1回程度の保守点検を業者に委託している。

処理施設は教育の場としても機能している。化学実験、自然環境実験などの化学系の学生実験では、施設見学を授業の一部に位置付けている。

施設見学では、本学の有害廃棄物処理の基本的な考え方、処理施設の機能、廃液処理の過程とその化学的原理を示し、将来教員となった時の実験廃棄物処理に役立つ内容としている。参考のため、実験廃液処理過程の実際の反応の解説を付録Aに示す。また、学生以外にも教員研修留学生、コロンビア研修生など希望に応じて施設見学を行ってきている。

3. 有害廃棄物の処理と排出状況

3.1 水質汚濁防止法の改正

わが国では、水質汚濁防止法により、人の健康に影響を与える恐れのある物質を有害物質として定め、それらに全国一律の排水基準を設け規制を行っている。その項目は重金属、シアン、有機塩素化合物など多岐にわたるが、平成13年、新たな有害物質として、フッ素及びその化合物、ホウ素及びその化合物、アンモニア・アンモニウム化合物・亜硝酸化合物及び硝酸化合物が追加され、排水基準が設定された。

11、12年度に環境省が取りまとめた公共用水域や地下水の水質調査では、これら物質が広範囲で検出されたとの報告があり、そうした状況を踏まえての改正である。

フッ素は、自然界にはホタル石としての存在がよく知られ、広く分布している。温泉水や海水中にも多く含まれる。工業用には金属の研磨やステンレスの洗浄目的等で使用され、石油化学工場、アルミ電解工場、光学ガラス工場からの廃水に高濃度で含有される。フッ素は、微量では虫歯予防効果があるが、高濃度になると斑状歯（歯に白や茶の縞模様を生じる）が発生したり、フッ素沈着症を起こしたりする。

ホウ素はホウ砂として多く存在し、フッ素と同じく温泉水や海水中に高濃度で含まれる。電気メッキ工程

や塗料製造工程で使用され、メッキ工場、ガラス工場、印刷工場、塗料製造業等からの廃水に多く含まれる。また、防腐剤、染料、石鹼、写真現像剤などに広く用いられ、IC産業での需要も多い。²⁾ 人体への影響としては胃腸・皮膚障害、循環器系・中枢神経症状が知られている。

アンモニア・アンモニウム化合物・亜硝酸化合物及び硝酸化合物は、好気性菌や嫌気性菌の存在状態により、相互に酸化・還元反応を起こし、形態変化する。好気的条件下で、アンモニアは亜硝酸を経て硝酸に変化する。これら窒素化合物は、電気メッキ工場、畜産事業場、鉄工業、顔料製造工場などからの廃水に高濃度で含まれる。健康被害としては、高濃度硝酸・亜硝酸を含む水の摂取によって起こるメトヘモグロビン血症が知られ、特に乳幼児には深刻な症状が発現する。また亜硝酸は食品のアミン類と結合することにより、発ガン性のニトロソアミンを生成すると言われている。

水質汚濁防止法に新規で追加された物質のうち、排出動態などから本学には、ホウ素及びその化合物、アンモニア・アンモニウム化合物・亜硝酸化合物及び硝酸化合物の定期分析と監視が仙台市より義務付けられた。

さらに平成18年、亜鉛の排水基準が強化された。従来は5mg/ℓ以下であったが、2mg/ℓ以下に改正された。これは、全国的な亜鉛の環境基準超過とその排出源業種が多様であることなどの理由によるものである。

以上のように、規制の対象となる有害物質項目は増えることはあっても減ることは無く、排水基準は厳しくなることはあっても緩和されることはない。仙台市からの通達を受けて監視態勢を取る際には、その背景を正確に把握して臨むことが必要である。

3.2 有害廃棄物の処理状況

最近12年間に、排出者が施設に持ち込み、処理を行った結果を表1に示す。

表1 実験廃液処理実績

年度 (平成)	酸系廃液 (ℓ)	シアン廃液 (ℓ)	有機廃溶媒 (ℓ)	写真廃液 (ℓ)	水銀廃液 (ℓ)
11	120				
12	316		198	397	
13	170				20
14	200	20	252	144	
15	110			108	
16	128				
17	60				
18	360				
19	100				
20	80				
21	60				

表に示されるように、排出量は重金属酸系廃液が最も多く毎年定常的に処理されている。一方、シアン廃液や水銀廃液は処理量が少ない。シアン廃液については使用する実験は限られており貯蔵量自体が少ない。水銀廃液については、規制が厳しく水銀使用はほとんどなくなっているが、未処理の廃液がまだ多く保管されているのが現状である。有機廃液と写真廃液は全学に集荷を呼びかけ、施設に搬入される量がたまった時点で業者に処理を委託してきた。

実験廃液処理は排出者自身が処理する方針に立って運営しているが、処理を行う教員は限られており、教員の実験室などにそのまま保管されている量が多く、処理が進んでいないのが現状である。教員に処理を促し、保管量を減らす取り組みが必要となっている。

3.3 実験排水の排出状況

平成22年の排水水質測定結果を表2、表3に示す。

本学の排水経路では、有害廃棄物を排出する可能性のある建物からの排水を実験系排水とみなし、すべて廃水処理施設に集中流入し、中和沈降処理が施される。中和沈降処理後の検水槽分析結果が表2である。表には表れないが、検水槽では、しばしばpHが排水基準より低くなり、警告ブザーが鳴り続けることがあった。酸を軽い気持ちで流しに捨ててしまうと、少量でもpHに大きな影響を与え、中和処理に長時間を要することが少なくない。またその酸により規制重金属が溶出することもある。排出者ひとりひとりに自覚

を促したい。

廃水処理施設からの排水を含め全学の排水は、大学末端の最終汚水槽に貯留され、市下水道へ放流される。この最終汚水槽の定期分析結果が表3である。過去に数回、ヨウ素消費量が排水基準上限に近い値を示したことがあったが、近年は低値となり安定している。他の項目も基準を超過しているものは無いが、当初よりも監視項目、設定基準共にかなり厳しくなっている。今後に向けて、より一層の注意喚起が必要となる。

平成23年7月14日に、実験系各棟検水槽より採取した試料の分析結果が表4である。排水監視体制発足当初よりも、自然科学系に加え美術棟排水も実験系排水とみなし監視を続けてきた。これは美術系領域で使用される材料に相当量の有害物質の含有が予想されたためである。そこで実際に使用されていた材料として油絵具、水彩絵具、シルクスクリーン材料、陶芸試料などの分析を行った。結果の例を表5、6に示す。³⁾

この結果に見られるように、有害物質の高濃度含有が確認された。併せて材料の溶出試験等も行うなど、継続して注視してきたが、美術系関係者の理解、協力を得て適切な排出状況となっている。

4. おわりに

平成22年、水質汚濁防止法の新たな改正があり、23年3月施行された。今回の改正は、事業者には倫理面での厳しい姿勢を課すものとなっている。これは、近年、事業者の公害防止管理体制等にはころびが生じ、水質汚濁防止法の排出基準超過があった場合、排水測定結果を改ざんするなどの不適正事案が発生していること、また公共用水域において発見される水質事故の件数が増加傾向にあることなどの理由によるものである。背景にあるのは、近年の地球温暖化をはじめとする環境問題の多様化、経験豊富な公害防止担当者が多数退職しつつあることなどにより、公害防止対策環境が構造的に変化していることが挙げられている。具体的な改正内容は次のとおりである。

①排出水の測定結果の改ざん等に対する罰則の創設

排出水の汚染状態等の測定結果の記録について、記録をせず、虚偽の記録をし、または記録を保存しなかった者に対して、罰則を設ける。

表2 平成22年廃水施設検水槽水質測定結果

月日	温度 (℃)	pH	溶存濃度 (mg / ℓ)													消ヨ 費ウ 量素
			カ ド ミ ウ ム	鉛	銅	ク ロ ム	鉄	マ ン ガ ン	亜 鉛	ホ ウ 素	水 銀	窒 素 ア ン モ ニ ア 性	窒 素 亜 硝 酸 性	硝 酸 性 窒 素	シ ア ン	
1. 4	9	6.5														
1.15	8	6.8														
1.26	9	7.1	ND ^{a)}	0.05	0.01	ND	1.0	0.04	0.02	ND	ND				ND	2.2
2. 1	8	6.5														
2.15	7	6.5														
2.23	8	6.8	0.001	0.05	0.02	ND	0.9	0.01	0.3	ND	ND				ND	1.5
3. 1	9	6.4														
3.15	10	6.7	0.00005	0.01	0.05	0.02	0.5	0.06	ND	ND	ND	0.01	ND	0.004	0.001	0.6
4. 1	10	6.9														
4.15	12	6.7														
4.22	11	6.5	0.0002	0.008	0.05	0.001	0.08	0.009	0.06	ND	ND				ND	1.1
5. 6	12	6.4														
5.17	13	6.5														
5.27	15	6.4	0.0002	0.001	0.04	0.08	0.5	0.06	ND	ND	ND				0.002	1.5
6. 1	17	6.7														
6.17	16	6.7	0.002	0.001	0.05	0.2	0.3	0.06	ND	ND	ND	0.01	0.001	ND	ND	1.4
7. 1	18	6.9														
7.15	20	6.6														
7.29	23	6.2	0.0005	0.03	0.009	ND	0.5	0.02	ND	ND	ND				ND	0.9
8. 2	22	6.4														
8.17	24	6.4														
8.24	24	6.9	0.001	0.005	0.008	ND	0.7	0.009	ND	ND	ND				ND	2.0
9. 1	23	6.1														
9.15	21	7.2	0.0005	0.02	0.005	0.005	0.5	0.03	0.2	ND	ND	0.005	0.01	0.4	ND	0.5
10. 1	19	6.5														
10.15	18	7.3														
10.27	16	6.9	ND	ND	0.02	0.01	0.5	0.04	0.05	ND	ND				ND	1.2
11. 2	14	6.7														
11.16	13	6.3														
11.25	12	7.1	ND	0.01	ND	0.01	0.8	0.08	0.01	ND	ND				0.002	0.8
12. 1	10	6.5														
12.15	9	6.6	0.0008	0.006	0.07	0.009	1.1	0.1	ND	ND	ND	0.5	ND	0.1	ND	1.7
基準値	45	5～9	0.1	0.1	3.0	0.5	10	10	2.0	230	0.005	380 ^{b)}			1.0	220

a) 不検出

b) 全窒素

表3 平成22年最終汚水槽水質測定結果

月日	温度 (℃)	pH	溶存濃度 (mg / ℓ)													消ヨ 費ウ 量素
			カ ド ミ ウ ム	鉛	銅	ク ロ ム	鉄	マ ン ガ ン	亜 鉛	ホ ウ 素	水 銀	窒 素 ア ン モ ニ ア 性	窒 素 亜 硝 酸 性	硝 酸 性 窒 素	シ ア ン	
1. 4	12	6.7														
1.15	12	7.6														
1.26	11	7.4	ND ^{a)}	0.01	0.02	ND	0.4	0.02	ND	ND	ND				ND	31.1
2. 1	11	7.1														
2.15	10	6.7														
2.23	11	6.8	ND	0.02	0.02	ND	1.5	0.03	0.2	ND	ND				ND	27.3
3. 1	12	6.7														
3.15	11	6.7	ND	0.01	0.01	0.003	0.9	0.06	ND	ND	ND	28.8	ND	0.3	ND	12.0
4. 1	11	7.3														
4.15	14	6.7														
4.22	14	6.7	0.0004	ND	0.02	0.1	0.8	0.03	ND	ND	ND				ND	35.2
5. 6	14	6.4														
5.17	15	6.5														
5.27	16	6.4	0.00002	ND	0.04	0.01	0.5	0.04	0.1	ND	ND				ND	13.6
6. 1	17	6.8														
6.17	19	6.8	0.0004	ND	0.02	0.2	0.7	0.04	ND	ND	ND	40.4	ND	ND	ND	33.3
7. 1	20	6.6														
7.15	22	6.6														
7.29	24	6.9	ND	0.04	0.009	ND	0.2	0.01	ND	ND	ND				ND	37.7
8. 2	24	6.4														
8.17	26	6.8														
8.24	25	6.9	0.00002	ND	0.01	ND	1.0	0.04	0.01	ND	ND				ND	16.2
9. 1	26	6.9														
9.15	24	6.8	ND	0.002	0.01	ND	0.7	0.02	ND	ND	ND	21.8	0.1	0.4	ND	8.9
10. 1	21	7.1														
10.15	19	7.9														
10.27	18	6.9	ND	ND	ND	0.009	0.2	0.04	0.03	ND	ND				ND	13.7
11. 2	14	6.7														
11.16	17	6.8														
11.25	18	7.1	ND	0.003	0.01	0.02	0.6	0.05	ND	ND	ND				ND	28.0
12. 1	18	7.2														
12.15	15	7.3	0.00009	ND	0.04	0.05	0.8	0.07	0.01	ND	ND	38.9	ND	0.1	ND	24.0
基準値	45	5～9	0.1	0.1	3.0	0.5	10	10	2.0	230	0.005	380 ^{b)}			1.0	220

a) NDは不検出

b) 全窒素

表4 平成23年7月14日 各棟排水水質測定結果

	時刻 (時)	温度 (℃)	pH	溶存濃度 (mg / ℓ)										ヨウ素 消費量
				カドミ ウム	鉛	銅	クロム	鉄	マンガン	亜鉛	ホウ素	水銀	シアン	
自然科学棟 (1号館)	11	21	7.9	0.0003	0.01	0.01	ND	0.3	0.03	ND	ND	0.00001	0.002	0.8
環境教育実践 研究センター	11	23	7.2	0.002	ND	0.008	0.02	0.004	0.006	0.002	ND	ND	ND	6.6
学生実験棟	11	21	7.6	ND ^{a)}	0.002	0.01	ND	0.004	0.009	ND	ND	0.00005	0.001	2.7
美術棟	11	21	7.6	0.0006	0.008	0.001	0.002	2.0	0.003	ND	ND	ND	ND	5.3
陶芸棟	11	26	6.6	0.004	0.006	0.01	0.02	0.1	0.02	0.7	ND	ND	ND	19.0
基準値		45	5~9	0.1	0.1	3.0	0.5	10	10	2.0	230	0.005	1.0	220

a) NDは不検出

表5 油絵具中の有害物質

絵具	含有量 (μg/g)						
	カドミウム	鉛	銅	クロム	鉄	マンガン	亜鉛
カドミウムレッド	120000	2.2	24	0.5	72	1.7	ND ^{a)}
カドミウムイエロー	130000	530	3.5	88	69	0.6	880
カドミウムグリーン	5800	36	2.1	68000	100	1.1	ND
コバルトブルー	2.5	6600	6.3	2.5	380	19	30
セルリアンブルー	7.1	3100	36	100	200	21	100
ピオニーレッド	14	10000	1.7	0.4	130	36	140
パーミリオン	31000	4200	2.5	3.3	670	3.3	1300

a) NDは不検出

パーミリオン：水銀19000 μg/g含有

表6 水彩絵具中の有害物質

絵具	含有量 (μg/g)						
	カドミウム	鉛	銅	クロム	鉄	マンガン	亜鉛
クリムソンレーキ(赤)	0.1	194	ND ^{a)}	2.5	38	0.5	ND
パーマネントイエロー(黄)	0.2	90	1.4	7.2	79	0.2	ND
ビリジアンチント(緑)	0.3	27	1700	1.9	35	3.1	ND
パーマネントグリーン(緑)	0.3	33	150	4.2	130	0.08	ND
プルシアンブルー(青)	0.06	56	ND	11	11000	57	ND
チャイニーズホワイト(白)	6.3	28	0.6	5.4	73	ND	ND

a) NDは不検出

プルシアンブルー：シアン32000 μg/g含有

②事故時の措置の対象の追加

指定物質を製造する工場等の設置者に対し、事故によりこれらの物質を含む水が排出された場合における応急の措置及び知事への届け出を義務付ける。また応急の措置を講ずべき水の排出として、生活環境項目（pH等）を追加する。

③事業者の責務規定の創設

事業者は、水質汚濁防止法で定める排出水の排出の規制等に関する措置のほか、その事業活動に伴う汚水等の公共用水域への排出または地下への浸透の状況を把握し、当該汚水等による公共用水域または地下水の水質汚濁防止のために必要な措置を講じなければならない。

これらはいずれも事業者に高い倫理性、排出水についての自覚及び責任を再認識させ、事業場より排出される排水について、公共用水域への最終的な影響まで把握しフォローすることを求めている。

本学では、排水分析業務に当たる者が一人なので、他大学等の環境計量士と常時連携を取り、クロスチェック（同一サンプルについて二人以上の分析者により測定を行い、結果を比較すること）を適時行い、データの正確さを保持してきた。仙台市による抜き取り検査や公害衛生検査センターによる全項目クロスチェックでもデータの一致が確認されている。

また本学では、廃水処理施設設置以降、実験系濃厚廃液の除害処理について、一貫して排出者自身による完全自営処理を義務付けてきた。これは教員養成大学としてどのような廃液処理のあり方が適切かということが熟慮されての方針であり、環境教育を重視する観点から定められた体制である。⁴⁾

廃棄物は一旦他者の手に渡ると排出責任があいまいになり、意識が薄れる傾向が否定できない。排出責任を明確にし、自身が廃棄した物質に最後まで責任を持ち見届けるという姿勢は極めて重要である。国立大学の法人化以降、教職員の業務量増大に伴い外注処理に切り替える大学が増加するなか、本学では変わらず排出者自身による処理を行っていることについて、学外から高い評価を受けており、今般の水質汚濁防止法改正趣旨とも合致するものである。今後も本体制を堅持することが求められる。

エコロジー、ゼロエミッションなど環境問題に関わるアクションは数多く、意識の啓発も進んでいる。有

害物質を扱う者は、常に高い意識と自覚を有し、責任の所在を明らかにして対応しなければならない。22年改正は、倫理性の確立を改めて要求するものであり、排出者、管理者、分析者に厳粛な再認識が求められている。

排出者自身が責任を持って有害廃棄物を処理する、いわば、「宮教大方式」は、運営費交付金の削減、外部委託の増加など現在の状況ではその維持が危ぶまれる。有害廃棄物処理は、バックエンドの隠れた、大方の関心も持たれない作業である。しかし、有害排水の放出など、一旦事故が起これば大学の姿勢が問われかねない問題となり、今後も適切な施設の維持管理が求められる。

引用文献

- 1) 三品佳子, 池山剛, 村松隆, 玉木洋一, 丸山雅雄: 宮城教育大学紀要, 30, 13-34 (1995).
- 2) 田口洋治, 高橋庸介, 岩倉智子, 山口東吾, 馬場貞雄: 凝集沈殿および吸着による廃水からのホウ素除去, 環境化学, 11, 557 (2001).
- 3) 三品佳子: 教育大学における実験廃水への取り組み、大学等環境安全協議会技術賞受賞講演 (1997).
- 4) 三品佳子: 宮城教育大学の廃水処理, 環境安全, No.77, 23 (1998) 東京大学環境安全研究センター.

付録A 重金属廃液、シアン廃液処理過程における反応の解説

A.1 はじめに

重金属は金属イオンの種類、その酸化状態や化合物によって規制される濃度が異なる。これら重金属を含む無機廃液の排出基準は以下の通りである。

総水銀 < 0.005 mg/ℓ (アルキル水銀は検出されないこと)

Cd^{2+} < 0.1 mg/ℓ

Pb^{2+} < 0.1 mg/ℓ

Cr(VI) < 0.5 mg/ℓ (Cr(III) < 2 mg/ℓ)

Cu^{2+} < 3 mg/ℓ

Mn^{2+} < 10 mg/ℓ

鉄 (溶解性) < 10 mg/ℓ

Zn^{2+} < 2 mg/ℓ

ヒ素 < 0.1 mg/ℓ

シアン < 1 mg/ℓ

無機廃液は大別して重金属廃液 (酸系廃液)、シアン廃液 (アルカリ系廃液)、水銀廃液、写真廃液等に分別される。これらの廃液のうち水銀廃液は排出基準が厳しく、処理する際には処理装置を高濃度の水銀で汚染させないなど注意が必要であるが、反応槽での処理自体は重金属と同じである。また、写真廃液は外部業者に処理を委託している。そのためここでは、無機廃液のうち、重金属廃液とシアン廃液について処理過程における反応とその原理に限りて述べる。

A.2 重金属廃液

重金属廃液は排水基準で規制される Cd、Pb、Cu、Cr、Fe、Mn、Zn、As イオンを主に含む廃液であり、分別貯留の徹底により、水銀はこの中に含まれていない。これらの重金属の多くは弱酸性～中性～弱アルカリ性下では不溶性の水酸化物を生成する。これらはゲル状の沈殿が多く、廃液の保存とその後の処理を容易にするため、酸性の溶液として貯留・保存される。

表 A.1 にこれらの金属イオンについて水酸化物の溶解度積を示す。

表から明らかなように、これらの金属イオンの中では、Cr(III) や Fe(III) は溶解度積が小さく、中和に

よりほぼ完全に沈殿する。これに対して、Mn(II)、Cd(II)、Pb(II)、Fe(II)、Zn(II) は比較的溶解度積が大きく、沈殿は不完全になりやすい。

表 A.1 重金属水酸化物の溶解度積

金属イオン	水酸化物	溶解度積 (Ksp)
カドミウム (II)	Cd(OH)_2	2.0×10^{-14}
鉛 (II)	Pb(OH)_2	4.2×10^{-7}
銅 (II)	Cu(OH)_2	1.6×10^{-19}
クロム (III)	Cr(OH)_3	7×10^{-31}
鉄 (II)	Fe(OH)_2	1.8×10^{-15}
鉄 (III)	Fe(OH)_3	6×10^{-39}
マンガン (II)	Mn(OH)_2	2×10^{-13}
亜鉛 (II)	Zn(OH)_2	5×10^{-17}

クロム、マンガンの高酸化数化合物のイオンであるクロム酸イオン CrO_4^{2-} (中性～アルカリ性溶液)、二クロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (酸性溶液)、過マンガン酸イオン MnO_4^- (酸性～アルカリ性溶液) は通常の水溶液では溶解度は大きく、沈殿は生成しない。このため、中和沈降によって廃液を処理するためには、前もってこれらのイオンを水酸化物の溶解度積が小さい Cr(III)、Mn(II) に還元する必要がある。

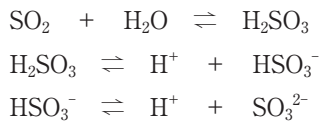
A.3 重金属廃液 (酸系廃液) 処理

重金属廃液を処理する酸系自動処理においては反応槽中で以下のように処理が進む。

- 1) NaOH、 H_2SO_4 による pH 調整 (pH = 2.5～3.0) を行う。
 - 2) 亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) による $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と MnO_4^- のそれぞれ Cr(III)、Mn(II) への還元反応を行う。
 - 3) 水銀吸着剤 (MHG) の添加を行う。
 - 4) NaOH、 H_2SO_4 による中和 (pH = 8.5～9.0) を行う。
 - 5) ポリ塩化アルミニウム (PAC) を添加し、生成する水酸化アルミニウムへの吸着を行う。
 - 6) 高分子凝集剤を添加し、沈殿を凝集させる。
- これらの処理過程の各段階の反応について少し詳しく解説する。

1) NaOH、H₂SO₄によるpH調整

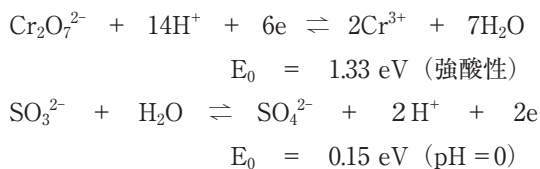
中和反応により沈殿を生成しないCr(VI)、Mn(VII)をそれぞれCr(III)、Mn(II)に還元する。この時の還元剤は亜硫酸水素イオン(HSO₃⁻)である。この亜硫酸は弱酸であり、水溶液中では、次の平衡が成り立つ。



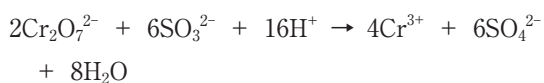
亜硫酸ガス(SO₂)は中性で水への溶解度は1.5M程度とかなり大きい。この平衡状態で亜硫酸の水溶液はH⁺濃度が増加すると平衡は左に傾き、SO₂が遊離してくる。このSO₂の発生により溶液内の亜硫酸の濃度は減少してしまう。一方、亜硫酸による還元は水素イオン濃度が大きいほど還元力が高い。この両方の条件を満たす最適なpHは2.5~3.0である。このためこのpH範囲に入るように廃液のpH調整をNaOH、H₂SO₄を用いて行う。

2) 亜硫酸ナトリウムによる還元反応

Cr(VI)は中性からアルカリ性ではCrO₄²⁻として存在し、酸化力はほとんどなく、自身は還元されない。しかし、酸性溶液では、Cr₂O₇²⁻として存在し、強酸性では強い酸化力を示し、酸化剤として使われる。亜硫酸による還元の処理条件は弱酸性であり、二クロム酸の亜硫酸による還元は穏やかに進行する。酸化還元反応式を半反応で示すと次の通りである。



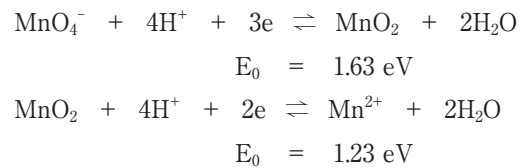
これをまとめれば、



となる。

また、過マンガン酸イオンは中性からアルカリ性で

は穏やかな酸化剤であり、還元剤によりMnO₂の沈殿を生成するが、酸性では強い酸化剤として作用する。

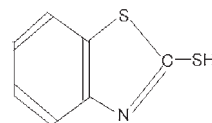


Mn(VII)の還元は上記の反応式にみられるようにMn(VII)/Mn(IV)、Mn(VII)/Mn(II)系の電位が近い。酸性溶液では還元剤の存在により直接Mn(II)に還元される。

Cr₂O₇²⁻、MnO₄⁻の酸化反応の進行に伴って、これらの濃度が減少し、酸化還元電位は下がって行く。この電位はORP計によってモニターされておりこの指示値を設定することにより、酸化還元反応が終了し、Cr(III)、Mn(II)となったことを知ることができる。

3) 水銀吸着剤の添加

水銀は排出基準が0.005mg/ℓと非常に厳しく、水銀廃液は他の廃液とは分別して貯留されている。しかし、通常の重金属廃液内にも不純物として混入する恐れがある。水銀吸着剤(製品名MHG)はこのように特に排出基準の厳しい水銀を選択的に吸着し、除去するための試薬である。MHGによる吸着部位はメルカプトベンゾチアゾールよりなり、構造式は以下の通りである。



吸着のメカニズムは次のように考えられる。この構造式のうち、イオンの状態では-SH基のSとNにある非共有電子対が金属イオンと配位結合し、安定なキレート化合物を生成すると考えられる。配位結合は金属イオンでは一般的であり、水銀だけでなく他の重金属ともキレート化合物を作る。これらのキレート化合物の安定性は、



の順であるとの結果を得ており、水銀が最も安定な錯体を作り、除去効果が高いことがわかる。

なお、MHGの使用（適用）pH範囲は3～5の弱酸性領域である。このpH領域は、亜硫酸水素ナトリウムによる還元反応のpH範囲と対応しており、そのままMHGを添加することにより、水銀を主とした重金属を効率よく吸着させることができる。

4) NaOH、H₂SO₄による中和とpH調整

先に述べたように、排出基準の定められている重金属は中性付近で水酸化物の沈殿を生成する。このため、中和沈降による廃液処理の方法が採用されている。表A.1の溶解度積の値は中性の水に対するものであり溶液のpHが変化すると金属イオンの溶解度は大きく変化する。

従って、含まれる全ての重金属イオンについて中和による沈殿生成が効率よく行われるためには、pHと金属水酸化物の溶解度の関係を知り、その最適なpHを選択する必要がある。

図A.1に金属イオンの溶解度のpH依存性から求めた水酸化物沈殿生成に適したpH範囲を示す。実線は沈殿生成範囲、点線は沈殿生成は起こるが不完全なpH範囲を示す。

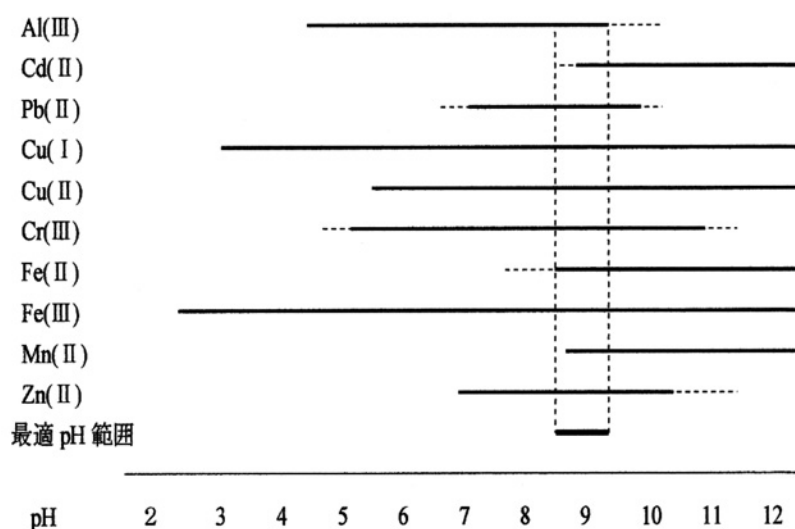
この図にみられるように、全ての金属イオンを水酸化物で沈殿させる最適なpH範囲は全ての実線が重なった約8.5～9.5の狭い範囲に限定される。

なお、還元処理過程で生成する可能性のあるCu(I)、Fe(II)イオンは処理中常に行われている攪拌による空気酸化によりCu(II)、Fe(III)に酸化されている。実際の処理装置ではpHは8.5～9.0の範囲に設定されている。

中和反応による沈殿生成の処理において、これまでの処理経験から得た注意すべき点を指摘しておく。

図A.1に示されるように、Cd(II)、Mn(II)の沈殿生成に適したpHは比較的高いことである。このため、Cd(II)、Mn(II)を高濃度で含む廃液の処理では、中和による水酸化物の沈殿生成がこのpH範囲では少しのpH変動で大きく変化する、沈殿が不十分になることがある。これらのイオン濃度の高い廃液では前もってpH範囲を少し高めに設定しておく処理は確実になる。

重金属廃液はキレート剤や有機化合物を含まない単純な水溶液であることが望ましいのはもちろんである。これに加えて、廃液内のアンモニウムイオンの存在にも注意が必要である。例えば、Mn(II)、Zn(II)イオンは中性～アルカリ性であっても高い濃度のアンモニウムイオンの存在下では水酸化物の溶解度が大きくなり、中和沈降が不完全になる。



図A.1 金属水酸化物の沈殿生成領域

5) PAC (ポリ塩化アルミニウム) と高分子凝集剤の添加

中和による重金属イオンの水酸化物の生成では、ゲル状の沈殿が生成し、その沈降は不十分でろ過の際の目詰まりの原因にもなる。また処理廃液の重金属イオンの濃度が高い時などは、中和沈降単独の処理では水中濃度が排水の排出基準を満たさない場合もあり、更にこれらのイオン濃度を下げ、その後の処理に適した沈殿にする必要がある。このために PAC と高分子凝集剤の添加が行われる。

PAC は一般式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ で表される水酸化物縮合体である。水酸化アルミニウムイオンの部分が高い電荷を持つため、PAC 中の水酸化アルミニウムが加水分解によって沈殿を生成する際に、コロイド状の沈殿など懸濁している物質を粗大化し、凝集させる役目を果たしている。また、凝集過程では、溶液中の重金属イオンは水酸化アルミニウムに吸着される。

水酸化アルミニウムの沈殿生成は図 A. 1 に示されるように pH=4.5~9.5 の範囲が適しており、メーカーの推奨する PAC の凝集 pH 範囲は 6~8 である。従って、処理過程では中和沈降終了後、pH 調整を行わずに PAC を添加することができる。なお、PAC の添加の有無は、廃液の状態に応じて選択できる。

高分子凝集剤については資料が少なく詳細は不明であるが、PAC と同様に懸濁物やゲル状の沈殿を粗大化し、重金属イオンの吸着を行っている。

6) 重金属吸着剤による補助的処理

重金属と反応して不溶性沈殿を生じる重金属除去剤が開発されてきており、本学では、HM2000 (住友化学) を使用している。これはキレート剤の一種と思われるが詳細は不明である。この重金属除去剤は水銀、カドミウム、鉛、銅、鉄、マンガン、ニッケル等と反応し、不溶性塩を形成して析出・凝集させるものである。Fe(Ⅲ) イオンについては除去率は十分とはいえないが、pH を 7~8 に調整し、添加当量を 2 以上にすればほぼ 100% 除去可能である。これを用いることによって、キレート剤の共存などのために通常の水酸化物沈殿法では除去が難しい場合でも高い除去率で重金属イオンを除くことが可能になる。

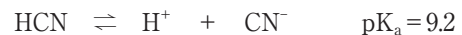
処理過程では、通常の処理のろ過前の上澄み液を分析し、基準値以上の重金属が含まれている場合にこれ

を添加する。

A. 4 シアン廃液処理

1) シアン廃液 (アルカリ系廃液) 処理の概要

シアン化水素 (HCN) は水によく溶け、沸点が 26℃ の揮発性の液体である。これは極めて有毒で、50mg で死に至り、空気中 150ppm、30分~1時間の曝露でも死に至る。またシアン化水素の水溶液は非常に弱い酸性であり、リトマス紙も変化しない。

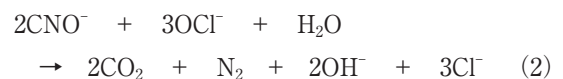


この弱い酸性のため、pH = 9 以下の溶液では、遊離したシアン化水素が生成し、空气中に揮発してくる。以上のメカニズムより、シアンを含む廃液はこのシアン化水素の遊離を防がなければならない。このためには廃液は必ずアルカリ性に保ち、アルカリ塩溶液として保管しなければならない。

シアン廃液の処理は、アルカリ性溶液においてシアンイオンの酸化分解によって行う。シアン分解終了後は前述の重金属廃液と同様の処理によって重金属イオンを除去する。

2) シアンイオンの分解反応

シアンイオンは酸化剤によって最終的に炭酸ガスと窒素ガスに分解する方法で処理される。酸化剤はアルカリ性下でも酸化力の強い次亜塩素酸塩 (NaOCl) が用いられ、次のように 2 段階の反応が進む。



(1) の反応は強アルカリ性の pH = 11 付近で進み、シアン酸イオンが生成する。反応の終了は酸化還元電位の低下で知ることができる。このシアン酸 (HCNO) はシアン化水素 (HCN) より強い酸であり ($pK_a = 3.5$)、弱アルカリ性でも揮発性は弱い。

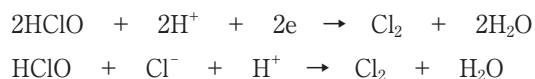
(1) の反応終了後、pH を 8.5~9.0 に下げ、(2) の反応を行う。pH を下げると次亜塩素酸の酸化力はより強くなり、酸化分解が効率よく進行する。この反応の終

了も酸化還元電位によって設定する。

3) シアン廃液処理上の注意点

シアンイオンは重金属を含む多くの金属イオンと安定な錯体を生成する。これらの錯体は水溶性のものも多い。中でも鉄錯体は、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオン(通称フェリシアンイオン、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$)、ヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオン(通称フェロシアンイオン、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)を生成し、非常に安定である。これらの錯イオンは上述のシアン分解処理でシアンを分解できない。このため、シアン廃液には鉄イオンが含まれないよう、廃液に含まれる重金属の種類に応じた分別を確実に行う必要がある。

シアン分解に用いる次亜塩素酸塩は通常の冷水溶液では比較的安定であるが、酸性溶液や塩化物溶液中では以下のような反応により分解が進む。



この分解により、有毒な塩素ガスが発生する。このため、次亜塩素酸塩溶液については以下のような注意が必要である。

次亜塩素酸水溶液は使用の都度調製する。

保管が必要なときは冷暗所に保管する。

シアン廃液処理中は十分な換気を行う。

参考資料

この解説を作成するに当たり以下の文献を参考にした。

S. Budavari et al Ed. Merck Index 11th Edition, Merck & Co., Inc. (1989).

G. Charlot 著 曾根, 藤永, 関戸訳: イオン平衡——分析化学における—— 化学同人 (1967).

長島, 富田: 基礎化学選書2 分析化学 裳華房 (1986).

(平成23年9月30日受理)